



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 44 642 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**D 06 P 1/41**  
D 06 P 1/38

②① Aktenzeichen: 100 44 642.6  
②② Anmeldetag: 8. 9. 2000  
④③ Offenlegungstag: 21. 3. 2002

DE 100 44 642 A 1

⑦① Anmelder:  
TFL Ledertechnik GmbH & Co. KG, 79576 Weil am  
Rhein, DE

⑦④ Vertreter:  
Dr. C. Schulze und Kollegen, 79539 Lörrach

⑦② Erfinder:  
McHugh, Jon Louis, Greensboro, N.C., US; Fennen,  
Jens, Dr., 79639 Grenzach-Wyhlen, DE; Page,  
Campbell Thomas, Dr., 79588 Efringen-Kirchen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:  
DE 30 01 301 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Gefärbtes Leder und Färbeverfahren für gegerbtes Leder

⑤⑦ Verfahren zum Färben von gegerbtem Leder, bei dem man (a) zunächst in einem wässrigen und basischen Medium Ammoniak, primäre Amine oder ein Gemisch von Ammoniak und primären Aminen auf ein gegerbtes Leder einwirken lässt, (b) darauf das Leder in einem wässrigen und basischen Medium in Gegenwart von Ammoniak, primären Aminen oder einem Gemisch von Ammoniak und primären Aminen und wenigstens einer polyfunktionellen organischen Verbindung behandelt, die wenigstens eine Aldehydgruppe als funktionelle Gruppe enthält, (c) dann auf das behandelte Leder in einem wässrigen und basischen Medium wenigstens einen wasserlöslichen Farbstoff einwirken lässt, der wenigstens eine funktionelle Gruppe enthält, die mit einer der funktionellen Gruppen der organischen Verbindung unter Bildung einer kovalenten Bindung zu reagieren vermag, und (d) darauf die Färbeflotte ablässt und das gefärbte Leder wäscht. Man erhält ein gegerbtes und gefärbtes Leder mit hoher Farbintensität und ausgezeichneter Narbenfestigkeit, bei dem der Farbstoff permanent über eine Brückengruppe kovalent an das Leder gebunden ist, bevorzugt im Bereich der Oberfläche, und die Brückengruppe im wesentlichen über -N=CH-Gruppen an das Leder gebunden ist.

DE 100 44 642 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von gegerbtem Leder, bei dem man (a) zunächst in einem wässrigen und basischen Medium Ammoniak, primäre Amine oder eine Mischung von Ammoniak und primären Aminen auf ein gegerbtes Leder einwirken lässt, (b) darauf das Leder in einem wässrigen und basischen Medium in Gegenwart von Ammoniak mit einer polyfunktionellen organischen Verbindung behandelt, die wenigstens eine Aldehydgruppe als funktionelle Gruppe enthält, (c) dann auf das behandelte Leder in einem wässrigen und basischen Medium einen Farbstoff einwirken lässt, der wenigstens eine funktionelle Gruppe enthält, die mit einer der funktionellen Gruppen der organischen Verbindung unter Bildung einer kovalenten Bindung zu reagieren vermag, und (d) darauf die Färbeflotte ablässt und das gefärbte Leder mit Wasser wäscht. Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein gegerbtes und gefärbtes Leder, bei dem der Farbstoff permanent über eine Brückengruppe kovalent an das Leder gebunden ist, bevorzugt im Bereich der Oberfläche, und die Brückengruppe im wesentlichen über  $-N=CH$ -Gruppen an das Leder gebunden ist; und im Färbeverfahren verwendete Reaktionsmittel.

[0002] Die Färbung von gegerbtem Leder unter Erzielung hoher Farbintensitäten und hoher Farbbeständigkeiten, insbesondere Nassechtheiten, ist schwierig und bis heute noch nicht befriedigend gelöst worden. Da mit Metallsalzen gegerbtes Leder im pH-Bereich über 6–7 seine Eigenschaften negativ verändert, hat sich in der Nachgerbung, Färbung und Färbung das Arbeiten im sauren, wässrigen Medium durchgesetzt. Die üblichen Verfahrensschritte eines mit Metallsalzen gegerbten Leders umfassen zunächst das Waschen und Neutralisieren eines mit Metallsalzen gegerbten Leders, das in Wasser einen pH-Wert von etwa 4,5 bis 6,5 aufweist. Dann wird das Leder wiederum im sauren, wässrigen Medium mit Nachgerbstoffen behandelt, um bestimmte Eigenschaften wie zum Beispiel Reißfestigkeit, Füllgrad, Härte oder Weichheit zu erzielen. Danach wird ein so vorbehandeltes Leder in einem frischen Bad vorzugsweise über dem isoelektrischen Punkt und oft in Gegenwart von Penetrationshilfsmitteln mit anionischen Farbstoffen behandelt, um so eine Durchfärbung des Leders und eine gute Farbstärke zu erzielen. Darauf wird das Leder im gleichen Bad mit Fettungsmitteln behandelt, die dem Leder die gewünschte Weichheit, Flexibilität und Festigkeit verleihen. Nun ist es wichtig, Fettungsmittel und Farbstoff zu fixieren, was im gleichen Bad durch Erniedrigung des pH-Wertes geschieht, zum Beispiel durch Zugabe von Ameisensäure. Bei so gefärbten Ledern muss im allgemeinen die Farbintensität und -beständigkeit gegen Auswaschen und Abrieb weiter verbessert werden. Hierzu unterwirft man das Leder einer Nachfärbung in einer neuen Färbeflotte. Durch Zugabe von kationischen Mitteln kann mehr Farbstoff an der Oberfläche des Leders fixiert werden. Um die Nassechtheit weiter zu verbessern, kann das nachgefärbte Leder mit kationischen Komplexmierungsmitteln behandelt werden, die den Farbstoff komplexieren und so die Löslichkeit im Kontakt mit Wasser vermindern. Die erzielbaren Nassechtheiten und Abriebbeständigkeiten sind jedoch für intensive Farbnuancen noch nicht ausreichend. Ferner neigen daraus gefertigte Lederartikel beim Gebrauch zu Abfärbungen. Um dieses Ausbleichen beziehungsweise diese Abfärbungen zu verhindern, wird das gefärbte Leder häufig mit einer dünnen polymeren Schutzschicht versehen. Der Färbeprozess im wässrigen und sauren Medium ist durch die unterschiedlichen Verfahrensschritte und mitverwendeten Chemikalien komplex und verursacht eine grosse Menge an Abwässern, die eine Entsorgung aufwendig machen. Die in saurem, wässrigen Medium durchgeführte Nassbehandlung von Leder, inklusive Nachgerbung, Färbung, Fettung und Nachbehandlung, ist zum Beispiel beschrieben in: "Bibliothek des Leders", Band 3 (Gerbmittel, Gerbung und Nachgerbung) [1985], Band 4 (Entfetten, Fetten und Hydrophoberien bei der Lederherstellung) [1987] & Band 5 (Das Färben von Leder) [1987] Umschau Verlag; "Leather Technicians Handbook", 1983, von J. H. Sharpouse, publiziert von Leather Producers Association; und "Fundamentals of Leather Manufacturing", 1993, von E. Heidenmann, publiziert von Eduard Roether KG.

[0003] Um die Nachteile der Färbung im sauren Medium und der zu geringen Nassechtheit des gefärbten Leders wenigstens teilweise zu beseitigen, ist schon vorgeschlagen worden, Reaktivfarbstoffe kovalent an das Leder zu binden. T. C. Mullen beschreibt im JSLTC (1962), Seiten 162–165 Reaktivfarbstoffe für Leder, an deren Grundgerüst ein Cyanurchlorid als reaktive funktionelle Gruppe kovalent gebunden ist. M. L. Fein et al. beschreiben im JSLTC (1973), Seiten 486 bis 494 Reaktivfarbstoffe für Leder, an deren Grundgerüst eine Vinylsulfongruppe als reaktive funktionelle Gruppe kovalent gebunden ist. Bei der Färbung werden diese Reaktivfarbstoffe über die reaktiven funktionellen Gruppen kovalent an das Leder gebunden. Diese Färbemethode erfordert den Zusatz von Elektrolyten (Salzen) und das Verfahren wird bei einem pH-Wert von 7–8 oder darüber durchgeführt, bei dem mit Metallsalzen gegerbte Leder eine zu geringe Stabilität aufweisen. Bei dieser Färbemethode können nur Leder eingesetzt werden, die mit organischen Gerbmitteln (zum Beispiel Glutaraldehyd), oder gleichzeitig mit Metallsalzen und organischen Gerbmitteln (zum Beispiel Glutaraldehyd) gegerbt wurden. Es wurden auch Reaktivfarbstoffe für rein metallisch gegerbte Leder eingesetzt. Mit diesen Reaktivfarbstoffen können jedoch keine tiefen und nassechten Farbtöne erzielt werden, da deren Reaktivität gegenüber Leder zu gering ist, und eine Erhöhung der Reaktivität durch eine Temperaturerhöhung wegen der Stabilität des Leders nicht möglich ist. So können nur helle bis mittlere Farbtöne erzielt werden. Zusätzlich bilden sich aus dem Reaktivfarbstoff während der Färbung Hydrolysate, die zusammen mit nicht reagiertem Farbstoff nach der Färbung entfernt werden müssen. Dies ist in der Regel ohne Schädigung des Leders nicht möglich. Die Reaktivfarbstoffe haben sich wegen dieser Nachteile nicht durchsetzen können.

[0004] In The Leather Manufacturer (1999), Seiten 18 bis 23 wird in jüngster Zeit auf die zuvor beschriebenen Nachteile hingewiesen. Ferner wird vorgeschlagen, Farbstoffe mit freien Aminogruppen über Vernetzungsmittel kovalent an die Collagenfasern des Leders zu binden, wobei Kohlenstoffaminbindungen gebildet werden sollen. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen andere nukleophile Gruppen als Amino ungeeignet sind, da zu hohe Temperaturen und pH-Werte eingestellt werden müssen, was eine Verwendung von Leder als Substrat wegen dessen mangelnder Stabilität unter diesen Bedingungen ausschliesst. Die Nachgerbung, Färbung und Fettung wird daher wie üblich unter sauren Bedingungen durchgeführt. Bei dieser Färbetechnik wird das Leder zunächst mit einem Farbstoff behandelt, damit dieser das Leder durchdringen kann. Geeignete Farbstoffe sind nur solche, die mehr als eine Aminogruppe enthalten. Dann wird eine Nachbehandlung mit Vernetzungsmitteln wie Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid, Polyaziridin oder Glutaraldehyd durchgeführt. Unter diesen Bedingungen kann die Ausbil-

dung von -NH-C-Bindungen allenfalls in einem nicht messbaren Umfang stattfinden, da die Aminogruppen des Farbstoffs mit zum Beispiel den Aldehydgruppen des Glutaraldehyds reagieren und Kondensate bilden, die aus Oligomeren bis niedermolekularen Polymeren bestehen, die sich auf der Oberfläche der Collagenfibrillen des Leders ablagern. Die Farbbeständigkeit wird hierdurch über die grössere Unlöslichkeit der Kondensate verbessert. Die erzielbare Nassechtheit und Abriebbeständigkeit wird jedoch als noch nicht ausreichend angesehen, denn es wird auch empfohlen, das gefärbte Leder mit Polymeren zu beschichten, um so die Beständigkeit der Färbung weiter zu verbessern.

[0005] Es wurde nun überraschend gefunden, dass man tiefere Farbtöne und eine ausserordentlich hohe Beständigkeit der Färbung, insbesondere eine hervorragende Nassechtheit erzielen kann, wenn man gegerbtes Leder im alkalischen Bereich zunächst mit Ammoniak behandelt, dann eine polyfunktionelle organische Verbindung mit wenigstens einer Aldehydgruppe zugibt und reagieren lässt, und erst dann mit einem funktionelle Gruppen enthaltenden Farbstoff umsetzt, die mit den funktionellen Gruppen der organischen Verbindung zu reagieren vermögen. Auf diese Weise ist es möglich, über eine von der organischen Verbindung gebildeten Brückengruppe die ausgewählten Farbstoffe kovalent an das Leder zu binden. Es wurde ferner überraschend gefunden, dass auch mit Metallsalzen, wie zum Beispiel Chromsalzen, gegerbtes Leder unter den alkalischen Bedingungen gefärbt werden kann, ohne dass seine Eigenschaften wesentlich negativ verändert werden. Bei mit Metallsalzen gegerbtem Leder wird bei Behandlungen im basischen Medium der Narben stark gelockert, was zu einer Ablösung von den darunter liegenden Collagenfasern führt (Narbenzug), wodurch das Leder zur Bildung von Falten neigt. Erfindungsgemäss im basischen Medium gefärbtes Leder weist dagegen völlig überraschend eine ausserordentlich hohe Festnarbigkeit auf. Darüberhinaus kann dieses Leder mit hohen Mengen an Fettungsmitteln, insbesondere Hydrophobierungsmitteln behandelt werden, ohne die hohe Festnarbigkeit zu vermindern. Hierdurch erhält man ein gefärbtes und weiches Leder mit verbesserter Wasserfestigkeit, das besonders für die Herstellung von Schuhen, aber auch Bekleidungs- und Möbelleider geeignet ist.

[0006] Das erfindungsgemässe Verfahren bietet erhebliche verfahrenstechnische, wirtschaftliche und ökologische Vorteile. Durch die hohe Nassechtheit können nachfolgende Behandlungen des Leders wie zum Beispiel mit Nachgerbmitteln, Weichmachern und/oder Fettungsmitteln ohne wesentliche Farbstoffverluste vorgenommen werden. Durch die erzielbare Farbtiefe wird wenig Farbstoff verbraucht und es muss keine zusätzliche Fixierung vorgenommen werden. Die Verwendung von Färbereihilfsmitteln wie Penetrationsmittel und Elektrolytsalzen kann vermieden werden. Die Belastung der Farbflotte mit Chemikalien ist damit geringer, was die Einhaltung arbeitshygienischer Bedingungen und die Entsorgung vereinfacht.

[0007] Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von gegerbtem Leder, bei dem man (a) zunächst in einem wässrigen und basischen Medium Ammoniak, primäre Amine, oder ein Gemisch von Ammoniak und primären Aminen auf ein gegerbtes Leder einwirken lässt, (b) darauf das Leder in einem wässrigen und basischen Medium in Gegenwart von Ammoniak, primären Aminen, oder ein Gemisch von Ammoniak und primären Aminen mit wenigstens einer polyfunktionellen organischen Verbindung behandelt, die wenigstens eine Aldehydgruppe als funktionelle Gruppe enthält, (c) dann auf das behandelte Leder in einem wässrigen und basischen Medium einen wasserlöslichen Farbstoff einwirken lässt, der wenigstens eine funktionelle Gruppe enthält, die mit einer der funktionellen Gruppen der organischen Verbindung unter Bildung einer kovalenten Bindung zu reagieren vermag, und (d) darauf die Färbeflotte ablässt und das gefärbte Leder wäscht.

[0008] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein gegerbtes und gefärbtes Leder, erhältlich beziehungsweise hergestellt nach dem erfindungsgemässen Verfahren.

[0009] Für das erfindungsgemässe Verfahren ist es unerheblich, wie das Leder gegerbt wurde. Es kann sich sowohl um mit Metallsalzen wie Chromsalzen, oder mit synthetischen oder natürlichen organischen Gerbungsmitteln wie zum Beispiel Dialdehyden oder vegetabilen Extrakten gegerbtes Leder handeln. Die Verfahren zur Gerbung sind bekannter Stand der Technik und werden nicht weiter erläutert.

#### Verfahrensstufe a)

[0010] In der Verfahrensstufe a) beträgt der pH-Wert des wässrigen, basischen Mediums bevorzugt 7 bis 10, und besonders bevorzugt 7,5 bis 9. Das Verfahren wird zweckmässig bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, zum Beispiel 20 bis 80°C, bevorzugt 30 bis 60°C. Die Dauer der Einwirkung von Ammoniak beziehungsweise primären Aminen auf Leder kann zum Beispiel bis zu 1 Stunde betragen. Im allgemeinen genügen jedoch Zeiten von etwa 5 bis 30 Minuten. Die Menge an Ammoniak beziehungsweise primären Aminen wird so bemessen, dass der basische Bereich beziehungsweise die bevorzugten pH-Bereiche eingehalten werden. Die Menge an Ammoniak beziehungsweise primären Aminen kann zum Beispiel 0,1 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 15 und besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gewichtsteile betragen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des gegerbten Leders (Falzgewicht). Die Menge der zugesetzten wässrigen Lösung von Ammoniak beziehungsweise primären Aminen ist von der Konzentration an Ammoniak beziehungsweise primären Aminen abhängig.

[0011] Die Herstellung der wässrigen Lösung von Ammoniak beziehungsweise primären Aminen kann in sich bekannter Weise durch direkte Einleitung von gasförmigen Ammoniak in Wasser oder die Zugabe von primären Aminen zu Wasser, oder in situ durch Hydrolyse von entsprechenden Ammoniumsalzen mit Basen wie Alkalimetallhydroxiden erfolgen. Geeignete Ammoniumsalze können sich von anorganischen oder organischen Säuren ableiten, wie zum Beispiel Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure).

[0012] Geeignete primäre Amine sind wasserlösliche aromatische und bevorzugt aliphatische Amine, die 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten, und die unsubstituiert oder mit OH oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert sind. Als aromatisches Amin kommt zum Beispiel Anilin in Frage. Als aliphatische Amine kommen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- und bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamine, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>- und bevorzugt C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylamine, und C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamine in Frage, die unsubstituiert oder mit OH oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert sind. Beispiele für solche Amine sind Methyl-, Ethyl-, n- und i-Propyl-, n-, i- und t-Butyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Methoxyethyl-, Ethoxyethyl-, 2-

Hydroxyethyl-, 2- und 3-Hydroxypropyl und 2-, 3- und 4-Hydroxybutylamin.

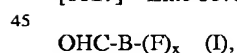
- [0013] Für die in situ Herstellung hat es sich anwendungstechnisch als besonders zweckmässig erwiesen, Ammoniumsalze von wasserlöslichen polymeren Säuren zu verwenden, zum Beispiel von Polymaleinsäure, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polysulfonsäuren, Polyphosphonsäuren oder Mischpolymerisaten von Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder olefinisch ungesättigten Sulfonsäuren. Diese polymeren Säuren können mit basischen Verbindungen gemischt werden, die in wässriger Lösung Ammoniak oder ein primäres Amin freisetzen. Ferner ist es vorteilhaft, Salze, besonders Alkali- oder Erdalkalimetallsalze von polymeren Säuren zusammen mit Ammoniumsalzen und einer basischen Verbindung einzusetzen, die in wässriger Lösung Ammoniak oder ein primäres Amin freisetzen.
- [0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend a) ein Ammoniumsalz einer wasserlöslichen polymeren Säure und wenigstens eine äquivalente Menge, bezogen auf die Säurezahl der polymeren Säure, einer basischen Verbindung, die in wässriger Lösung Ammoniak oder ein primäres Amin freisetzt, oder b) ein Salz einer wasserlöslichen polymeren Säure und wenigstens eine äquivalente Mengen eines wasserlösliche Ammoniumsalzes und einer basischen Verbindung, die in wässriger Lösung Ammoniak oder ein primäres Amin freisetzt. Bevorzugte wasserlösliche Ammoniumsalze sind solche von Ammoniak und primären Aminen mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr und HI), Schwefelsäure, phosphoriger Säure, Phosphorsäure, Ameisensäure und Essigsäure. Bevorzugte basische Verbindungen sind Erdalkalimetall- und besonders Alkalimetallhydroxide oder Alkalimetallcarbonate, zum Beispiel NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Kalium- und Natriumcarbonat oder -hydrogencarbonat, sowie Borax und basische Phosphatsalze. Zur Standardisierung können etwa 10 Gewichtsprozent Natriumsulfat zugegeben werden. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind lagerstabil und für den Färber leicht zu handhaben. Ihre Herstellung kann durch Vermischen der festen Komponenten in Trockenmischern vorgenommen werden.

#### Verfahrensstufe b)

- [0015] Nach Beendigung der Verfahrensstufe a) ist nicht alles Ammoniak oder primäres Amin der Reaktionsmischung verbraucht und es muss nicht erneut Ammoniak beziehungsweise primäres Amin zugegeben werden, wenn in der Verfahrensstufe a) die gesamte Menge zugesetzt wurde. Zu der Reaktionsmischung wird eine polyfunktionelle organische Verbindung gegeben, die wenigstens eine Aldehydgruppe als funktionelle Gruppe enthält. Diese organischen Verbindungen sind bekannt, teilweise kommerziell erhältlich, oder nach bekannten analogen Verfahren herstellbar. Die Menge der organischen Verbindung kann zum Beispiel 0,1 bis 20, bevorzugt 1 bis 15 und besonders bevorzugt 1 bis 10 Gewichtsteile betragen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des gegerbten Leders (Falzgewicht). In der Verfahrensstufe b) beträgt der pH-Wert des wässrigen, basischen Mediums bevorzugt 7 bis 10, und besonders bevorzugt 7 bis 9. Das Verfahren wird zweckmässig bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, zum Beispiel 20 bis 80°C, bevorzugt 30 bis 60°C. Die Reaktionsdauer der Umsetzung mit dem Leder und Ammoniak kann zum Beispiel bis zu 2 Stunden betragen. Im allgemeinen genügen jedoch Zeiten von etwa 10 Minuten bis zu einer Stunde.

- [0016] Die polyfunktionelle organische Verbindung enthält eine Aldehydgruppe und weitere, zum Beispiel 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 3 und besonders bevorzugt 1 oder 2 funktionelle Gruppen zur kovalenten Bindung des Farbstoffs, der direkt oder über eine organische Brückengruppe an die Aldehydgruppe gebunden sind. Die Brückengruppe kann 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20 und besonders bevorzugt 1 bis 12 C-Atome enthalten, wobei Kohlenstoffbindungen durch O, S, NR, C(O)O oder C(O)NR unterbrochen sein können, worin R für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht. Geeignete funktionelle Gruppen zur Ausbildung kovalenter Bindungen sind zum Beispiel -CHO, -OH, -SH, -NHR, worin R für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht, Isocyanat, verkapptes Isocyanat, Carboxyl, Carboxylat, Carbamid, Sulfoxyl, Sulfoxylat, und Sulfonamid. Eine besonders bevorzugte funktionelle Gruppe ist -CHO.

- [0017] Eine bevorzugte Gruppe von polyfunktionellen organischen Verbindungen sind solche der Formel I,



worin

- B eine direkte Bindung oder eine bi- oder trivalente Brückengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen darstellt,  
 x für die Zahlen 1 oder 2 steht, und  
 F eine funktionelle Gruppe bedeutet, die mit der funktionellen Gruppe eines Farbstoffs unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zu reagieren vermag.

- [0018] Bei B handelt es sich bevorzugt um eine bivalente Brückengruppe und x steht bevorzugt für die Zahl 1. Bei B kann es sich zum Beispiel um lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen und bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen und bevorzugt C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>-Aralkylen, oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen handeln.

- [0019] Beispiele für Alkylen sind Methylen, Ethylen, und die Isomeren von Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen und Dodecylen.

- [0020] Beispiele für Cycloalkylen sind Cyclopropylen, Cyclobutylen, Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cycloheptylen, Cyclooctylen und Cyclododecylen. Bevorzugt sind Cyclopentylen und Cyclohexylen.

- [0021] Beispiele für Cycloalkyl-alkylen sind Cycloalkylmethylen oder Cycloalkylethylen. Beispiele für Cycloalkyl-bis-alkylen sind Cycloalkyl-bis-methylen oder Cycloalkyl-bis-ethylen.

- [0022] Beispiele für Arylen sind insbesondere Phenylen und Naphthylen. Beispiele für Aralkylen sind Benzylen und Phenylethylen. Beispiele für Aryl-bis-alkylen sind Phenyl-bis-methylen und Phenyl-bis-ethylen.

- [0023] Die funktionelle Gruppe B kann ausgewählt sein aus der Gruppe -CHO, -OH, -SH, -NHR, worin R für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, -C(O)-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -NCO, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>OR<sub>1</sub>, und -SO<sub>2</sub>-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, worin R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt, und R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten. R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> stellen als Alkyl bevorzugt Methyl oder Ethyl dar.

[0024] Bevorzugte funktionelle Gruppen sind -CHO, -OH, -SH und -NHR, worin R Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet. Unter diesen funktionellen Gruppen ist besonders -CHO bevorzugt.

[0025] Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, worin B eine direkte Bindung oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen darstellt und F für -CHO steht. Beispiele für diese bevorzugten Verbindungen sind Glyoxal, Malondialdehyd, Glutardialdehyd, Succinaldehyd, Dialdehydstärke und Mischungen dieser Dialdehyde.

[0026] in der Verfahrensstufe b) können zusätzlich Penetrations- und Retardierungshilfsmittel für die funktionellen organischen Verbindungen zugegeben werden, zum Beispiel hochmolekulare organische Polyhydroxyverbindungen wie Polysaccharide, gesättigte oder ungesättigte wasserlösliche Alkohole oder wasserlösliche Polyacrylate. Die zugesetzte Menge kann zum Beispiel 10 bis 200, bevorzugt 30 bis 70 Gewichtsteile betragen, bezogen auf die funktionelle organische Verbindung.

#### Verfahrensstufe c

[0027] Nach der Umsetzung des Leders mit Ammoniak beziehungsweise primärem Amin und einer polyfunktionellen organischen Verbindung gibt man zu dem Reaktionsgemisch einen Farbstoff, der funktionelle Gruppen enthält, die mit den funktionellen Gruppen der polyfunktionellen organischen Verbindung unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zu reagieren vermögen. Die Menge des Farbstoffs kann zum Beispiel 0,1 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 15 und besonders bevorzugt 1 bis 10 Gewichtsteile betragen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des gegebten Leders (Falzgewicht). In der Verfahrensstufe c) beträgt der pH-Wert des wässrigen, basischen Mediums bevorzugt 7 bis 10, besonders bevorzugt 7,5 bis 9, und insbesondere bevorzugt 8 bis 9. Das Verfahren wird zweckmässig bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, zum Beispiel 30 bis 80°C, bevorzugt 40 bis 60°C. Die Färbung des Leders kann zum Beispiel bis zu 4 Stunden betragen. Im allgemeinen genügen jedoch Zeiten von etwa bis zu zwei Stunden. Falls der pH-Wert durch den Verbrauch von Ammoniak in der Verfahrensstufe b) zu sehr abgesunken ist, setzt man zur Einstellung des basischen Bereichs zweckmässig anorganische Basen zu. Der Zusatz von Borax, alkalischen Phosphatsalzen, Erddalkalimetall- und bevorzugt Alkalimetallcarbonaten hat sich als besonders zweckmässig erwiesen. Geeignet sind zum Beispiel Magnesium-, Calcium-, Lithium-, Natrium- und Kaliumcarbonat. Bevorzugt verwendet man Natrium- und Kaliumcarbonat. Besonders vorteilhaft ist es, die anorganischen Basen mit dem Farbstoff zu mischen und die Mischung zur Reaktionsmischung der Verfahrensstufe b) zu geben.

[0028] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend eine anorganische Base, bevorzugt ein Erddalkalimetall- oder bevorzugt Alkalimetallcarbonat und einen Farbstoff, der funktionelle Gruppen enthält, die mit den funktionellen Gruppen der polyfunktionellen organischen Verbindung unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zu reagieren vermögen. Die Menge des Farbstoffs kann zum Beispiel 1 bis 90, bevorzugt 20 bis 80, und besonders bevorzugt 30 bis 70 Gewichtsteile betragen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Zusammensetzung. Die Menge der anorganischen Base kann zum Beispiel 1 bis 80, bevorzugt 10 bis 60 und besonders bevorzugt 15 bis 50 Gewichtsteile betragen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Zusammensetzung. Die Mischungen können in an sich bekannter Weise durch das Vermischen der festen Komponenten in einem Trockenmischer hergestellt werden. Zur Standardisierung können etwa 10 Gewichtsprozent Natriumsulfat zugegeben werden.

[0029] Farbstoffe mit funktionellen Gruppen sind bekannt, kommerziell erhältlich oder mittels analoger Verfahren herstellbar. Als Farbstoffe kommen organische und metallorganische Farbstoffe in Frage. Beispiele sind Azofarbstoffe, Anthrachinon-Farbstoffe, Di- und Triarylmethanfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe (insbesondere lösliche Schwefelfarbstoffe), Phthalocyaninfarbstoffe sowie Azin-, Oxazin- und Thiazinfarbstoffe. Besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe (Mono-, Bis-, Tris-, Tetrakis- und Polyazofarbstoffe) und Metallkomplex-Azofarbstoffe. Einzelne Farbstoffe dieser Klassen sind vielfach in der Literatur beschrieben und häufig sind sie kommerziell erhältlich. Funktionelle Gruppen können nach bekannten Methoden eingeführt werden. Die Farbstoffe enthalten häufig bereits funktionelle Gruppen. Azofarbstoffe und Metallkomplex-Azofarbstoffe sind bevorzugt, da bei deren Synthese Kupplungs-Komponenten eingesetzt werden, die schon mehrere Aminogruppen enthalten, wie zum Beispiel H-Säure, γ-Säure, J-Säure, sowie insbesondere meta-Phenylendiamin, 2,4-Diaminotoluol, 1,3-Diaminobenzol-6-sulfosäure.

[0030] Die Farbstoffe enthalten mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit einer funktionellen Gruppe der polyfunktionellen organischen Verbindung zu reagieren vermag. Die funktionelle Gruppe kann direkt oder über eine Brückengruppe, zum Beispiel eine Alkylen- oder Arylengruppe, an das Gerüst des Farbstoffs gebunden sein. Wenn die Reaktivität von an aromatischen Ringen gebundenen funktionellen Gruppen zu gering ist oder die Einführung einer anderen funktionellen Gruppe gewünscht ist, werden im allgemeinen diese funktionellen Gruppen mit funktionellen Kettenverlängerern umgesetzt. Diese Methode ist bekannt und in der Literatur beschrieben. Farbstoffe enthalten häufig mehr als eine, gleiche oder verschiedene funktionelle Gruppen, die jedoch im erfindungsgemässen Verfahren nicht alle reagieren und kovalente Bindungen ausbilden müssen. Die funktionelle Gruppe kann ausgewählt sein aus der Gruppe -CHO, -OH, -SH, -NHR, worin R für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, -C(O)-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -NCO, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>OR<sub>1</sub> und -SO<sub>2</sub>-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, worin R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt, und R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten. R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> stellen als Alkyl bevorzugt Methyl oder Ethyl dar.

[0031] Bevorzugte funktionelle Gruppen sind -OH, -SH und -NHR, worin R Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet. Ganz besonders bevorzugt ist die Gruppe -NH<sub>2</sub>, die mit Aldehyd-, Ester- oder Amidgruppen kovalente Bindungen ausbilden kann.

[0032] Bevorzugte Farbstoffe können der Formel II entsprechen,

Farbstoff-(X-Z)<sub>y</sub> (II),

worin

Farbstoff für das Grundgerüst eines wasserlöslichen organischen oder metallorganischen Farbstoffs steht, X eine direkte Bindung oder eine bivalente Brückengruppe bedeutet,

# DE 100 44 642 A 1

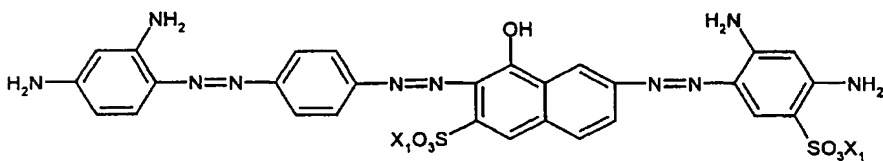
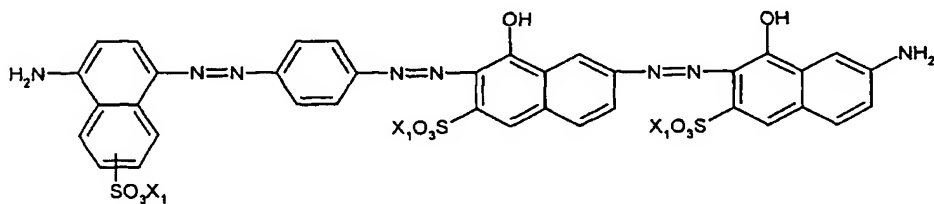
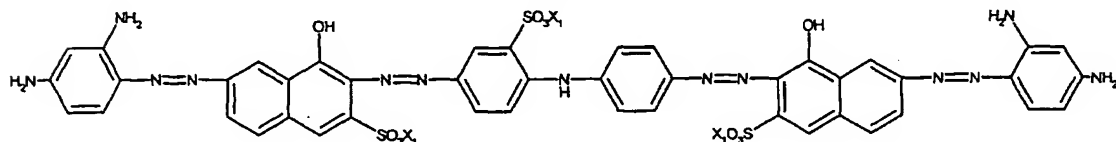
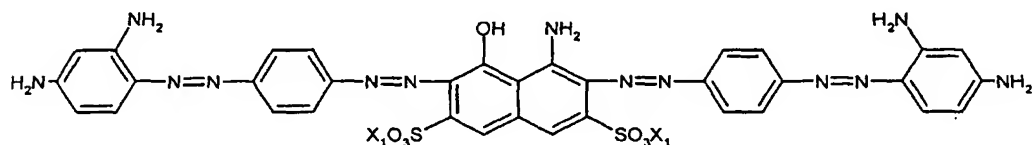
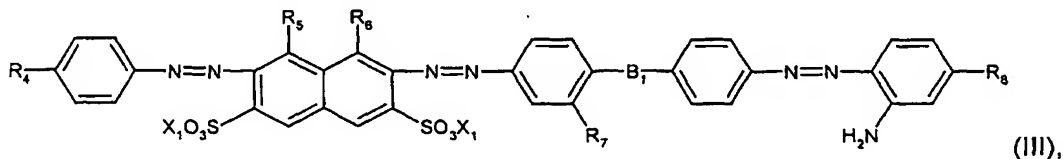
Z eine funktionelle Gruppe darstellt, die mit den funktionellen Gruppen der polyfunktionellen organischen Verbindung unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zu reagieren vermag, und y für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

[0033] Bei der Brückengruppe handelt es sich bevorzugt um C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, das durch O, S oder NR unterbrochen sein kann, wobei R für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.

[0034] In Formel II bedeutet Z bevorzugt -OH, -SH und -NH<sub>2</sub>, wobei NH<sub>2</sub> ganz besonders bevorzugt ist.

[0035] In Formel II steht y bevorzugt für eine Zahl von 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 4.

[0036] Eine besonders bevorzugte Gruppe von Farbstoffen sind Schwarzfarbstoffe der Formeln III, IV, V, VI und VII,



worin

R<sub>4</sub> Wasserstoff oder -NO<sub>2</sub> ist;

R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander -NH<sub>2</sub> oder -OH darstellen;

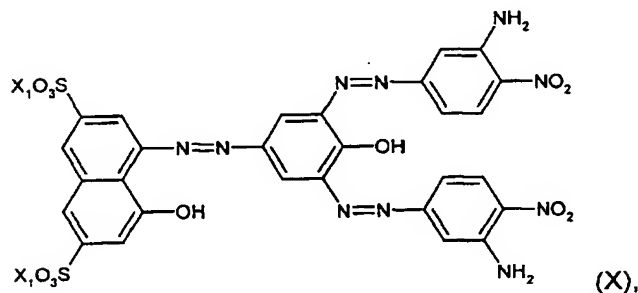
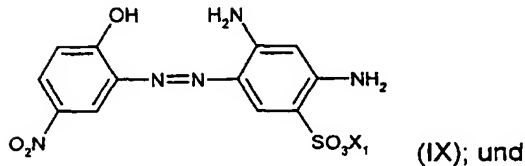
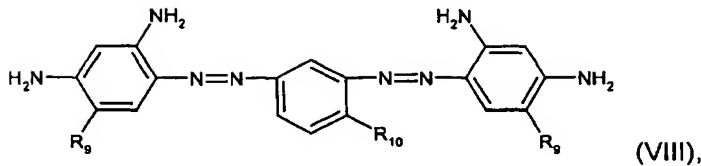
R<sub>7</sub> Wasserstoff oder gegebenenfalls versalztes -SO<sub>3</sub>H bedeutet;

R<sub>8</sub> für -NH<sub>2</sub> oder -OH steht;

B<sub>1</sub> -SO<sub>2</sub>NH-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N=N- oder -CONH- darstellt; und

die X<sub>1</sub> unabhängig voneinander für H oder ein Alkalimetall stehen.

[0037] Eine andere besonders bevorzugte Gruppe von Farbstoffen sind Braunfarbstoffe der Formeln VIII, IX und X,



worin

$R_9$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet; und  
 $R_{10}$  Wasserstoff, Methyl oder Methoxy darstellt, und  
 $X_1$  für H oder ein Alkalimetall steht.

#### Verfahrensstufe d

[0038] Nach der Färbung wird die Flotte abgelassen und das Leder mit Wasser gewaschen. Die Wascht Temperatur kann zum Beispiel von Zimmertemperatur bis etwa 60°C reichen. Es ist vorteilhaft, den Waschvorgang in mehreren Schritten vorzunehmen, bis das Waschwasser keine oder nur noch eine geringe Färbung aufweist. Es ist vorteilhaft, beim letzten Waschgang Ameisensäure zuzugeben. Die zugesetzte Menge kann beispielsweise 0,1 bis 5 Gewichtsteile betragen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des gegerbten Leders (Faltgewicht).

[0039] Mit dem erfindungsgemässen Verfahren erhält man gefärbte Leder mit erheblich höherer Farbintensität als mit Färbeverfahren im sauren Medium. Zudem ist überraschenderweise die Beständigkeit der Färbung ausserordentlich hoch, so dass eine weitere Behandlung des Leders ohne Verlust der Farbintensität problemlos möglich ist. Diese Eigenschaften sind für die Weiterverarbeitung des Leders wie zum Beispiel die Nachgerbung, Fettung oder Weichmachung, oder einer Durchfärbung des Leders von hoher Bedeutung. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren erhält man ein Leder, bei dem der Farbstoff im wesentlichen im Bereich der Oberfläche gebunden ist. Die Penetrationstiefe des kovalent gebundenen Farbstoffs kann zum Beispiel etwa 0,5 bis 1 mm betragen. Wenn auch eine Färbung des Lederkerns gewünscht ist, kann eine Vor- oder Nachfärbung gemäss Stand der Technik mit anionischen Farbstoffen vorgenommen werden, ohne dass die Farbintensität verloren geht.

[0040] Für die erzielte Farbintensität ist die Nassechtheit (zum Beispiel Schweißbeständigkeit, Waschbeständigkeit und Wasserbeständigkeit) herausragend und im Vergleich mittels üblicher Färbetechnik hergestelltem Leder weit überlegen. Mit einer Graustufenskala, die die Werte 1 (gering, Färbung des Substrats) bis 5 (ausgezeichnet, keine Färbung des Substrats) aufweist, kann der Grad des Ausblutens eines Farbstoffs vom Leder in Substrate wie textile Materialien (zum Beispiel Baumwolle oder Wolle), gemessen werden. Mit dem erfindungsgemäss hergestellten Leder erzielt man einen Wert von 4,5 bis 5, während nach Stand der Technik gefärbtes Leder ohne spezielle Behandlung Werte von 1 bis 3 aufweist.

[0041] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein gegerbtes und gefärbtes Leder, bei dem der Farbstoff permanent über eine Brückengruppe kovalent an das Leder gebunden ist, bevorzugt im Bereich der Oberfläche, und die Brückengruppe im wesentlichen über -N=CH-Gruppen an das Leder gebunden ist.

[0042] Im wesentlichen über -N=CH-Gruppen bedeutet im Rahmen der Erfindung, dass die kovalente Bindung an das Leder nur oder überwiegend über Imingruppen erfolgt. Denkbare andere, in geringerem Umfang vorhandene kovalente Bindungen sind Piperidingruppen und C-C-Bindungen, die sich von Michael-Additionsreaktionen ergeben.

[0043] Bevorzugt ist ein gegerbtes und gefärbtes Leder, bei dem eine Vielzahl der Gruppen der Formel XI im Bereich

der Oberfläche kovalent gebunden sind,

$-N=CH-B-(Y-X\text{-Farbstoff})_r$  (XI),

5 worin

B eine direkte Bindung oder eine bi- oder trivalente Brückengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen darstellt,

X eine direkte Bindung oder eine bivalente Brückengruppe bedeutet,

r für die Zahlen 1 oder 2 steht, und

10 Y eine Gruppe darstellt, die aus einer funktionellen Gruppe einer polyfunktionellen organischen Verbindung und einer funktionellen Gruppe eines Farbstoffs gebildet ist.

[0044] In Formel XI steht r bevorzugt für 1. X stellt bevorzugt eine direkte Bindung dar. Wenn X eine Brückengruppe bedeutet, so handelt es sich bevorzugt um  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylen, das durch O, S oder NR unterbrochen sein kann, wobei R für H oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht.

15 [0045] Bei B handelt es sich bevorzugt um eine bivalente Brückengruppe und r steht bevorzugt für die Zahl 1. Bei B kann es sich zum Beispiel um lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylen und bevorzugt  $C_1$ - $C_8$ -Alkylen,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkylen und bevorzugt  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkylen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen- $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkylen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen- $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkylen- $C_1$ - $C_4$ -Alkylen,  $C_6$ - $C_{12}$ -Arylen,  $C_7$ - $C_{16}$ -Aralkylen, oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen- $C_6$ - $C_{12}$ -Arylen- $C_1$ - $C_4$ -Alkylen handeln. Bevorzugungen und Beispiele sind zuvor angegeben worden.

20 [0046] Die Struktur der Gruppe Y hängt davon ab, welche funktionelle Gruppen ausgewählt und miteinander umgesetzt werden. Es kann sich zum Beispiel um Imin-, Ester-, Amid-, Harnstoff- und Urethangruppen handeln. Beispiele für diese Gruppen sind  $-HC=N-$ ,  $-N=CH-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-O-C(O)-$ ,  $-C(O)-S-$ ,  $-S-C(O)-$ ,  $-C(O)-NR-$ ,  $-NR-C(O)-$ ,  $-NH-C(O)-NR-$ ,  $-NR-C(O)-NH-$ ,  $-O-C(O)-NR-$ ,  $-NR-C(O)-O-$ ,  $-S-C(O)-NR-$ , und  $-NR-C(O)-S-$ . Ganz besonders bevorzugt ist die Gruppe  $-CH=NH-$ .

25 [0047] Eine bevorzugte Untergruppe von Gruppen der Formel XI sind solche, worin B eine bivalente Brückengruppe mit 1 bis 8 C-Atomen darstellt, X eine direkte Bindung bedeutet, Y  $-HC=N-$  darstellt, und r für die Zahl 1 steht.

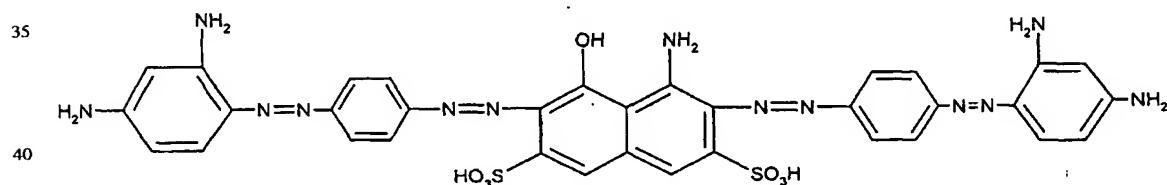
[0048] Für die Farbstoffgruppen in Formel XI gelten die zuvor beschriebenen Ausführungen und Bevorzugungen.

[0049] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

#### A) Herstellungsbeispiele

##### Beispiel A1

Färbung mit dem schwarzen Farbstoff der Formel XII



(XII)

##### a) Vorbehandlung des Leders

50 [0050] 100 Gewichtsteile chrom-gegerbtes Rindsleder (Falzgewicht) werden während 10 Minuten in 200 Gewichtsteilen Wasser, das 0,5 Gewichtsteile eines Netzmittels (sulfatierter Fettalkohol) enthält, bei 40°C gewaschen und dann Wasser und Netzmittel entfernt. Das Leder wird anschließend während 40 Minuten in einer aus 100 Gewichtsteilen Wasser, 2 Gewichtsteilen Ammoniumbicarbonat und 2 Gewichtsteilen Natriumformiat bestehenden Flotte neutral gewaschen. Das Neutralisationsmittel wird entfernt und dann das Leder während 10 Minuten bei 50°C mit 200 Gewichtsteilen

55 Wasser gewaschen. Das Waschwasser wird entfernt und das so vorbereitete Leder in der nachfolgenden Stufe eingesetzt.

##### b) Umsetzung mit Ammoniak

60 [0051] Man bereitet eine Flotte aus 50 Gewichtsteilen Wasser und einem Gewichtsteil 24%igem Ammoniak zu und behandelt das Leder während 10 Minuten bei 50°C.

##### c) Umsetzung mit Glutardialdehyd

65 [0052] Zu der Flotte werden nun bei gleichbleibender Temperatur 5 Gewichtsteile einer Mischung aus 23 Gewichtsteilen Glutardialdehyd und 11 Gewichtsteilen Polysaccharide gegeben. Danach lässt man 30 Minuten auf das Leder einwirken.



# DE 100 44 642 A 1

## d) Umsetzung mit dem Farbstoff

[0053] Zu der Flotte gemäss c) werden 4 Gewichtsteile des schwarzen Farbstoffs der Formel XII gegeben und man lässt 90 Minuten bei 50°C einwirken. Dann werden 2 Gewichtsteile Natriumcarbonat zugegeben und danach die Färbeflotte noch 60 Minuten bei gleichbleibender Temperatur gehalten.

5

## e) Waschen des gefärbten Leders

[0054] Die Färbeflotte wird abgelassen und das gefärbte Leder während 10 Minuten zweimal mit je 200 Gewichtsteilen Wasser gewaschen, wobei die Temperatur zuerst 50°C, dann beim zweiten und dritten Waschvorgang 40°C beträgt und im dritten Waschvorgang 200 Gewichtsteile 0,5prozentige Ameisensäure zur Reduktion des pH-Wertes des Leders zugegeben werden. Man lässt das Waschwasser ab und erhält ein schwarz gefärbtes Leder mit hoher Farbtintensität, das dann in üblicher Weise fertig gestellt werden kann.

10

## B) Anwendungsbeispiele

15

### Beispiel B1

#### Fettung des Leders

[0055] Das gefärbte Leder wird in einem frischen Bad aus 100 Gewichtsteilen Wasser und 0,5 Gewichtsteilen Ameisensäure während 30 Minuten bei 40°C behandelt. Das Bad wird abgelassen, 100 Gewichtsteile Wasser und dann 4 Gewichtsteile eines synthetischen Fettungsmittels (Mischung aus sulfonierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und deren Derivaten) zugegeben und dann das Leder bei 40°C während 30 Minuten behandelt. Danach werden im Abstand von 10 Minuten bei gleichbleibender Temperatur je 1 Gewichtsteil Ameisensäure zugegeben und 20 Minuten weiterbehandelt. Danach lässt man die Flotte ab und stellt das Leder nach dem Spülen in üblicher Weise fertig. Das gefärbte und gefettete Leder weist praktisch keinen Verlust der ursprünglichen Farbtintensität auf.

20

[0056] Mittels IR-Spektroskopie (oder Raman-Spektroskopie) werden die für Imingruppen typischen Banden bei 1640 bis 1690  $\text{cm}^{-1}$  gemessen.

25

30

## C) Herstellung von erfindungsgemässen Mischungen

### Beispiel C1

#### Ammoniumsalz einer Polymersäure mit basischer Verbindung

35

[0057] 50 Gewichtsteile eines Ammoniumsalzes eines Homopolymers der Acrylsäure mit einem Gewichtsmittel der Molmasse von 8000 Dalton (bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie) werden mit 40 Gewichtsteilen Natriumcarbonat und 10 Gewichtsteilen Natriumsulfat trocken vermischt.

40

### Beispiel C2

#### Natriumsalz einer Polymersäure mit Ammoniumchlorid und basischer Verbindung

[0058] 30 Gewichtsteile eines Natriumsalzes eines Homopolymers der Acrylsäure mit einem Gewichtsmittel der Molmasse von 8000 Dalton (bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie) werden mit 25 Gewichtsteilen Ammoniumchlorid, 38 Gewichtsteilen Natriumcarbonat und 7 Gewichtsteilen Natriumsulfat trocken vermischt.

45

### Beispiel C3

50

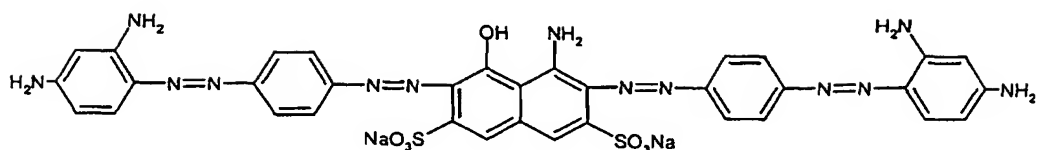
#### Farbstoff mit Alkalimetallcarbonat

[0059] 16,5 Gewichtsteile des Farbstoffs der Formel XII, 16,5 Gewichtsteile des Farbstoffs der Formel XIII und 14 Gewichtsteile des Farbstoffs der Formel XIV, wobei  $\text{R}^4$  -NO<sub>2</sub>,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^8$  -NH<sub>2</sub>,  $\text{R}^6$  -OH,  $\text{R}^7$  -H und  $\text{B}_1$  -SO<sub>2</sub>NH- bedeuten, sowie 6 Gewichtsteile des braunen Farbstoffs der Formel XV als Nuancierkomponente werden mit 37,5 Gewichtsteilen Natriumcarbonat und 9,5 Gewichtsteilen Natriumsulfat trocken vermischt.

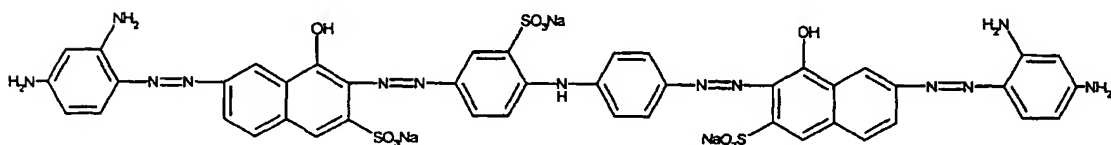
55

60

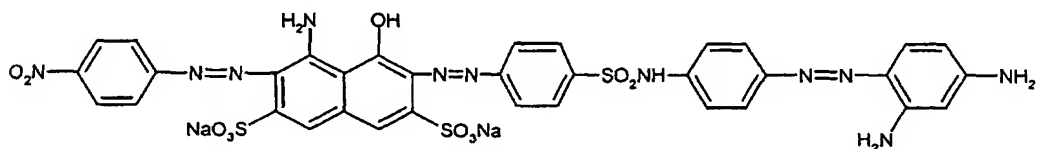
65



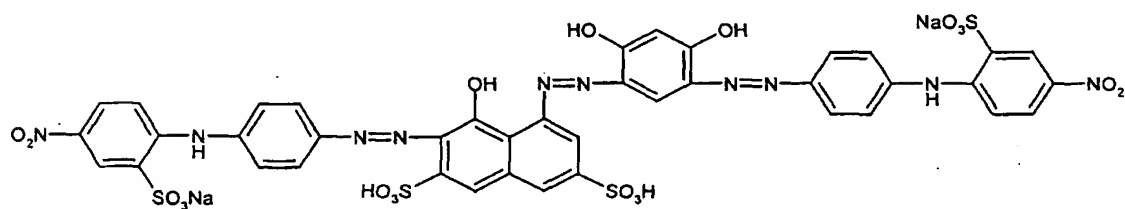
(XII),



(XIII),



(XIV),

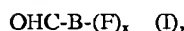


(XV).

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von gegerbtem Leder, bei dem man (a) zunächst in einem wässrigen und basischen Medium Ammoniak, primäre Amine, oder ein Gemisch von Ammoniak und primären Aminen auf ein gegerbtes Leder einwirken lässt, (b) darauf das Leder in einem wässrigen und basischen Medium in Gegenwart von Ammoniak, primären Aminen, oder einem Gemisch von Ammoniak und primären Aminen mit wenigstens einer polyfunktionellen organischen Verbindung behandelt, die wenigstens eine Aldehydgruppe als funktionelle Gruppe enthält, (c) dann auf das behandelte Leder in einem wässrigen und basischen Medium einen wasserlöslichen Farbstoff einwirken lässt, der wenigstens eine funktionelle Gruppe enthält, die mit einer der funktionellen Gruppen der organischen Verbindung unter Bildung einer kovalenten Bindung zu reagieren vermag, und (d) darauf die Färbeflotte ablässt und das gefärbte Leder wäscht.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verfahrensstufen a), b) und c) der pH-Wert des wässrigen, basischen Mediums 7 bis 10 beträgt.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verfahrensstufen a), b) und c) die Reaktionstemperatur von 20 bis 80°C beträgt.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verfahrensstufe a) die Menge an Ammoniak 0,1 bis 20 Gewichtsteile beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile des gegerbten Leders (Falzgewicht).
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verfahrensstufe a) Ammoniak in situ durch Hydrolyse von Ammoniumsalzen mit Basen erzeugt wird.
6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Ammoniumsalze von polymeren wasserlöslichen Carbonsäuren verwendet.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verfahrensstufe b) die polyfunktionelle organische Verbindung in einer Menge von 0,1 bis 20 Gewichtsteilen zugegeben wird, bezogen auf 100 Gewichtsteile des gegerbten Leders (Falzgewicht).
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die polyfunktionelle organische Verbindung eine Aldehydgruppe und weitere 1 bis 4 funktionelle Gruppen zur kovalenten Bindung des Farbstoffs enthält, wobei die funktionellen Gruppen direkt oder über eine organische Brückengruppe an die Aldehydgruppe gebunden sind.
9. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Brückengruppe 1 bis 30 C-Atome enthält, wobei Kohlenstoffbindungen durch O, S, NR, C(O)O oder C(O)NR unterbrochen sein können, worin R für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.
10. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den funktionellen Gruppen zur Ausbildung kovalenter Bindungen um -CHO, -OH, -SH, -NHR, Isocyanat, verkapptes Isocyanat, Carboxyl, Carboxylat, Carbamid, Sulfoxyl, Sulfoxylat, und Sulfonamid handelt, worin R für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.
11. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der funktionellen Gruppe -CHO handelt.
12. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die polyfunktionelle organische Verbindung der Formel I entspricht,



worin

B eine direkte Bindung oder eine bi- oder trivalente Brückengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen darstellt,

x für die Zahlen 1 oder 2 steht, und

F eine funktionelle Gruppe bedeutet, die mit der funktionellen Gruppe eines Farbstoffs zu reagieren vermag.

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei B um eine bivalente Brückengruppe handelt und x für die Zahl 1 steht.

14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei B um lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>-Aralkylen, oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen handelt.

15. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionelle Gruppe B ausgewählt ist aus der Gruppe -CHO, -OH, -SH, -NHR, worin R für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, -C(O)-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -NCO, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>OR<sub>1</sub> und -SO<sub>2</sub>-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, worin R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt, und R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten.

16. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Verbindungen der Formel I um solche handelt, worin B eine direkte Bindung oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen darstellt und F für -CHO steht.

17. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polyfunktionellen organischen Verbindungen um Glyoxal, Malondialdehyd, Glutardialdehyd, Succinaldehyd, Dialdehydstärke und Mischungen dieser Dialdehyde handelt.

18. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verfahrensstufe c) der Farbstoff in einer Menge von 0,1 bis 20 Gewichtsteilen zugegeben wird, bezogen auf 100 Gewichtsteile des gegerbten Leders (Falzgewicht).

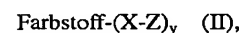
19. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verfahrensstufe c) zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes anorganische Basen zugesetzt werden.

20. Verfahren gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verfahrensstufe c) eine anorganische Base getrennt oder in Abmischung mit dem Farbstoff zugegeben wird.

21. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der in der Verfahrensstufe c) eingesetzte Farbstoff mit funktionellen Gruppen ausgewählt ist aus der Gruppe Azofarbstoffe, Metallkomplex-Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Di- und Triarylmethanfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Azinfarbstoffe, Oxazinfarbstoffe und Thiazinfarbstoffe.

22. Verfahren gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionelle Gruppe ausgewählt ist aus der Gruppe -CHO, -OH, -SH, -NHR, worin R für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, -C(O)-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -NCO, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>OR<sub>1</sub> und -SO<sub>2</sub>-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, worin R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt, und R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten.

23. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff mit funktionellen Gruppen der Formel II entspricht,



worin

Farbstoff für das Grundgerüst eines wasserlöslichen organischen oder metallorganischen Farbstoffs steht,

X eine direkte Bindung oder eine bivalente Brückengruppe bedeutet,

Z eine funktionelle Gruppe darstellt, die mit den funktionellen Gruppen der polyfunktionellen organischen Verbindung unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zu reagieren vermag, und

y für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

24. Verfahren gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Brückengruppe um C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen handelt, das durch O, S oder NR unterbrochen sein kann, wobei R für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.

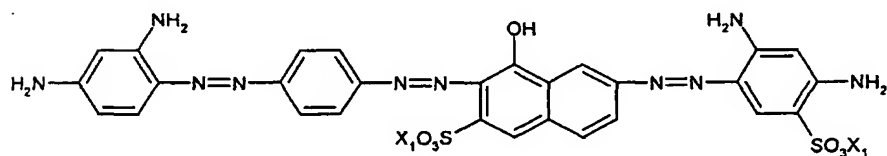
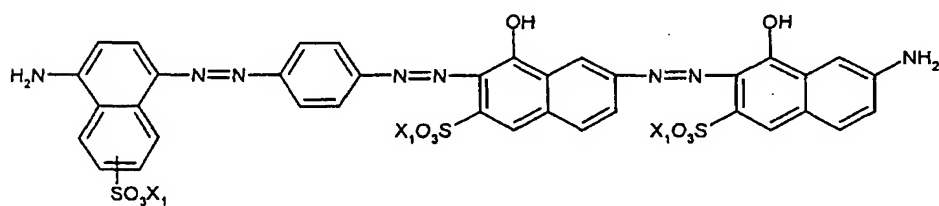
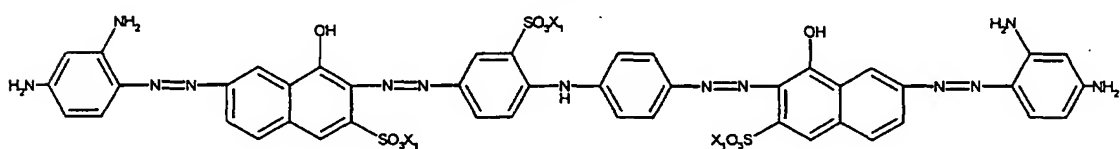
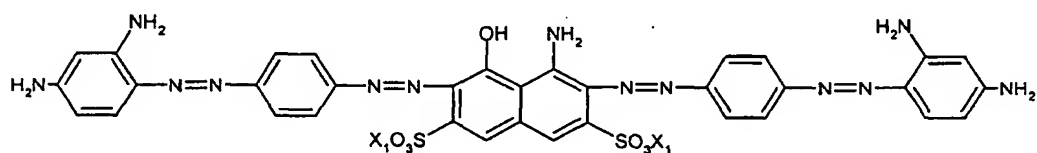
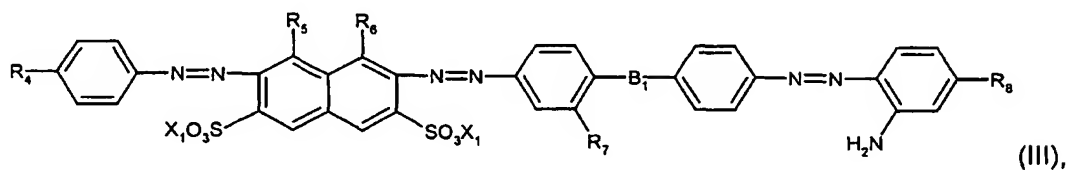
25. Verfahren gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel II Z -OH, -SH oder -NH<sub>2</sub> bedeutet.

26. Verfahren gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel II Z -NH<sub>2</sub> bedeutet.

27. Verfahren gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel II y bevorzugt für eine Zahl von 1 bis

6 steht.

28. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff mit funktionellen Gruppen ausgewählt ist aus Schwarzfarbstoffen der Formeln III, IV, V, VI und VII,



worin

R<sub>4</sub> Wasserstoff oder -NO<sub>2</sub> ist;

R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander -NH<sub>2</sub> oder -OH darstellen;

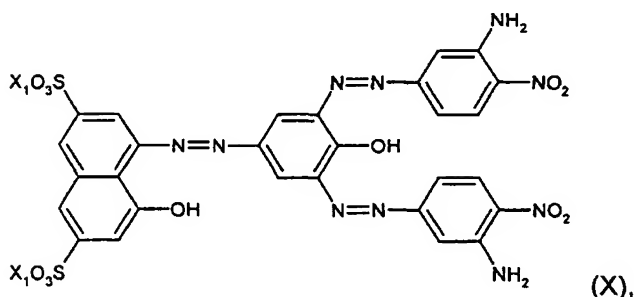
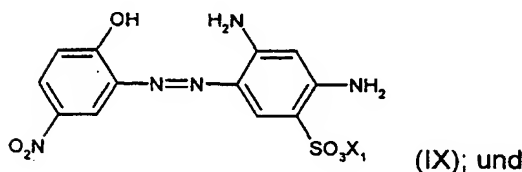
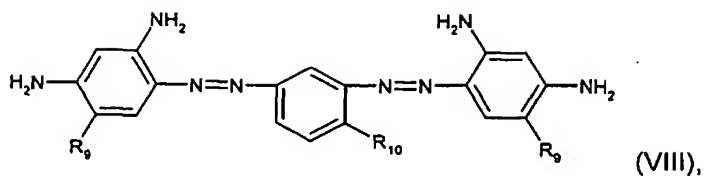
R<sub>7</sub> Wasserstoff oder gegebenenfalls versalztes -SO<sub>3</sub>H bedeutet;

R<sub>8</sub> für -NH<sub>2</sub> oder -OH steht;

B<sub>1</sub> -SO<sub>2</sub>NH-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N=N- oder -CONH- darstellt; und

die X<sub>1</sub> unabhängig voneinander für H oder ein Alkalimetall stehen.

29. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff mit funktionellen Gruppen ausgewählt ist aus Braunfarbstoffen der Formeln VIII, IX und X,



worin

R<sub>9</sub> Wasserstoff oder Methyl bedeutet; und

R<sub>10</sub> Wasserstoff, Methyl oder Methoxy darstellt, und

X<sub>1</sub> für H oder ein Alkalimetall steht.

30. Gegerbtes und gefärbtes Leder, bei dem der Farbstoff permanent über eine Brückengruppe kovalent an das Leder gebunden ist, bevorzugt im Bereich der Oberfläche, und die Brückengruppe im wesentlichen über -N=CH-Gruppen an das Leder gebunden ist.

31. Leder gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass eine Vielzahl der Gruppen der Formel XI im Bereich der Oberfläche kovalent gebunden sind,

-N=CH-B-(Y-X-Farbstoff)<sub>r</sub> (XI),

worin

B eine direkte Bindung oder eine bi- oder trivalente Brückengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen darstellt,

X eine direkte Bindung oder eine bivalente Brückengruppe bedeutet,

r für die Zahlen 1 oder 2 steht, und

Y eine Gruppe darstellt, die aus einer funktionellen Gruppe einer polyfunktionellen organischen Verbindung und einer funktionellen Gruppe eines Farbstoffs gebildet ist.

32. Leder gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel XI r für 1 steht.

33. Leder gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass X eine direkte Bindung oder eine Brückengruppe bedeutet, bei der es sich um C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen handelt, das durch O, S oder NR unterbrochen sein kann, wobei R für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.

34. Leder gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei B um eine bivalente Brückengruppe handelt und r für die Zahl 1 steht.

35. Leder gemäss Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei B um lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>-Aralkylen, oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen handelt.

36. Leder gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Y ausgewählt ist aus der Gruppe Imin-, Ester-, Amid-, Harnstoff- und Urethangruppen.

37. Leder gemäss Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass die Y ausgewählt ist aus der Gruppe -HC=N-, -N=CH-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -C(O)-S-, -S-C(O)-, -C(O)-NR-, -NR-C(O)-, -NH-C(O)-NR-, -NR-C(O)-NH-, -O-C(O)-NR-, -NR-C(O)-O-, -S-C(O)-NR-, und -NR-C(O)-S-.

Ganz besonders bevorzugt ist

38. Leder gemäss Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Y -CH=NH- bedeutet.

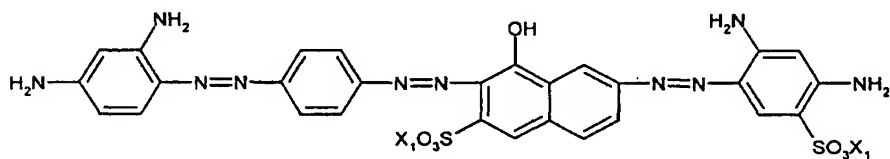
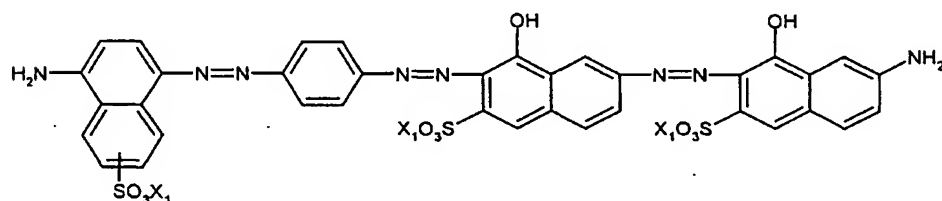
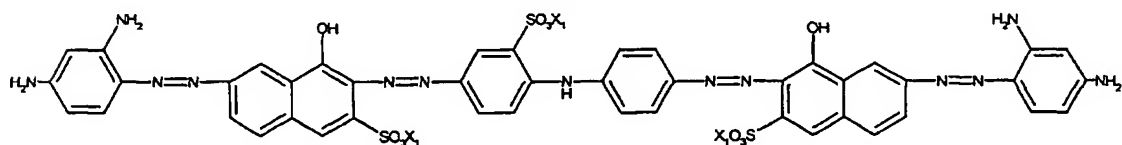
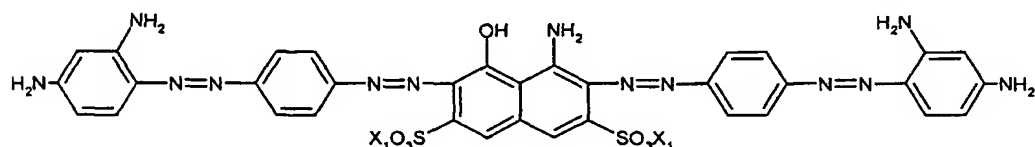
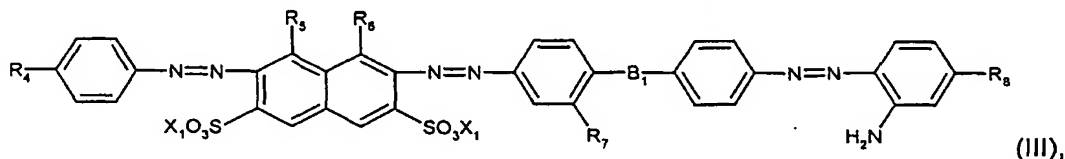
39. Leder gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel XI B eine bivalente Brückengruppe mit 1 bis 8 C-Atomen darstellt, X eine direkte Bindung bedeutet, r für die Zahl 1 steht, und Y -HC=N- darstellt.

40. Leder gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass Farbstoff in Formel XI ausgewählt ist aus der

# DE 100 44 642 A 1

Gruppe Azofarbstoffe, Metallkomplex-Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Di- und Triarylmethanfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Azinfarbstoffe, Oxazinfarbstoffe und Thiazinfarbstoffe.

41. Leder gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass Farbstoff in Formel XI einen über deren Amino-  
gruppen gebundenen Schwarzfarbstoff der Formeln III, IV, V, VI und VII bedeutet,



worin

R<sub>4</sub> Wasserstoff oder -NO<sub>2</sub> ist;

R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander -NH<sub>2</sub> oder -OH darstellen;

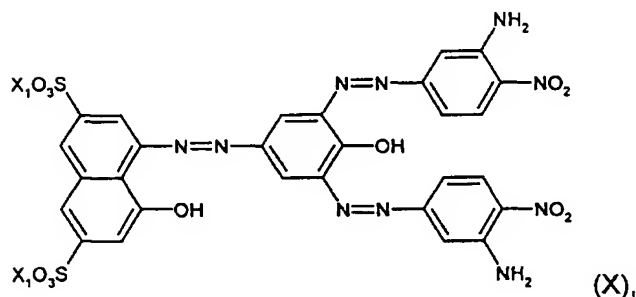
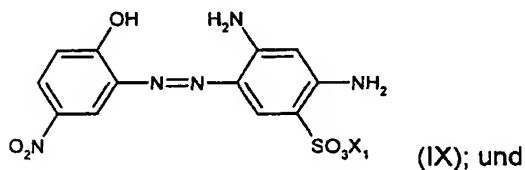
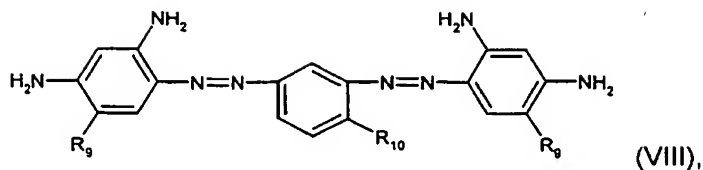
R<sub>7</sub> Wasserstoff oder gegebenenfalls versalztes -SO<sub>3</sub>H bedeutet;

R<sub>8</sub> für -NH<sub>2</sub> oder -OH steht;

B<sub>1</sub> -SO<sub>2</sub>NH-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N=N- oder -CONH- darstellt; und

die X<sub>1</sub> unabhängig voneinander für H oder ein Alkalimetall stehen.

42. Leder gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass Farbstoff in Formel XI einen über deren Amino-  
gruppen gebundenen Braunfarbstoff der Formeln VIII, IX und X bedeutet,



worin

R<sub>9</sub> Wasserstoff oder Methyl bedeutet; und

R<sub>10</sub> Wasserstoff, Methyl oder Methoxy darstellt, und

X<sub>1</sub> für H oder ein Alkalimetall steht.

43. Zusammensetzung, enthaltend a) ein Ammoniumsalz einer wasserlöslichen polymeren Säure und wenigstens eine äquivalente Menge, bezogen auf die Säurezahl der polymeren Säure, einer basischen Verbindung, die in wässriger Lösung Ammoniak oder ein primäres Amin freisetzt, oder b) ein Salz einer wasserlöslichen polymeren Säure und wenigstens eine äquivalente Menge eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes und einer basischen Verbindung, die in wässriger Lösung Ammoniak oder ein primäres Amin freisetzt.

44. Zusammensetzung gemäss Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass die basischen Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe Erdalkalimetall- und Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Borax und basische Phosphatsalze.

45. Zusammensetzung, enthaltend ein Erdalkalimetall- oder Alkalimetallcarbonat und einen Farbstoff, der funktionelle Gruppen enthält, die mit den funktionellen Gruppen einer polyfunktionellen organischen Verbindung unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zu reagieren vermögen.

46. Zusammensetzung gemäss Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Farbstoffs 1 bis 90 Gewichtsteile beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Zusammensetzung.

47. Zusammensetzung gemäss Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der anorganischen Base 1 bis 80 Gewichtsteile beträgt, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Zusammensetzung.

48. Gegerbtes und gefärbtes Leder, erhältlich nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.